УДК 541.135.5

© 1991 г.

Н. И. Жарких

РАСЧЕТ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕМБРАНЫ ИЗ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Измерение концентрационного потенциала (КП) – один из основных методов определения чисел переноса различных мембран. Стационарное значение электродвижущей силы в цепи Э|р-рc_1|Мб|р-рc_2|Э, обозначаемое через $\Delta\varphi_c$, выражается формулой

$$\Delta\varphi_c=\frac{RT}{F}\int_{a_1}^{a_2}\frac{\Delta t(a)}{a}\,da, \qquad (1)$$

где $a_{1,2}$ – активности прилегающих к мембране растворов, $\Delta t=t^+-t^-$ – разность чисел переноса катионов и анионов, рассматриваемая как функция активности [1]. В случае, когда числа переноса зависят от концентрации электролита, использование (1) затруднено тем, что в мембране существует градиент концентрации, и неясно, к какой именно концентрации относить измеренное значение Δt. Иными словами, возникает вопрос: как выбрать активность a_s в формуле

$$\Delta\varphi_c=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}\Delta t(a_s),\quad a_1\leqslant a_s\leqslant a_2, \qquad (2)$$

чтобы (2) было наиболее близко к (1)?

В литературе предложен ряд вариантов выбора a_s:

$$a_s=a_1 \quad \text{или} \quad a_s=a_2 \ [2], \qquad (3)$$

$$a_s=a_m=(a_1+a_2)/2 \ [2,\ 5], \qquad (4)$$

$$a_s=a_g=\sqrt{a_1a_2} \ [6]. \qquad (5)$$

Авторы [2, 7] предлагают для определения $\Delta t(a_2)$ использовать два измерения КП между активностями (a_1, a_2) и (a_2, a_3) (обозначим их через $\Delta\varphi_{1,2}$); результаты этих измерений относятся к активностям a_1 и a_3 соответственно, а значение $\Delta t(a_2)$ получают линейной интерполяцией в Δt, $\ln a$-координатах. Иными словами, в этом методе

$$\frac{RT}{F}\Delta t(a_2)=\frac{\Delta\varphi_1\ln^2\dfrac{a_3}{a_2}+\Delta\varphi_2\ln^2\dfrac{a_2}{a_1}}{\ln\dfrac{a_3}{a_1}\ln\dfrac{a_3}{a_2}\ln\dfrac{a_2}{a_1}}. \qquad (6)$$

Однако теоретическое обоснование методов (2)–(6), оценка вносимой ими погрешности и рекомендации по применению этих методов до сих пор отсутствуют. Целью данной работы является восполнение указанного пробела.

Для приближенного вычисления интеграла (1) воспользуемся квадратурной формулой с одним узлом (2). Единственный вес в этой формуле равен единице, чтобы она была точна для случая $\Delta t=\mathrm{const}$. Абсциссу квадратурной формулы a_s следует определить из требования, чтобы формула (2) была точной для любой линейной зависимости $\Delta t=A_0+A_1a$. Искомая величина равна

$$a_l=(a_2-a_1)/\ln\frac{a_2}{a_1}. \qquad (7)$$

Формула (2) с абсциссой (7) является модификацией формулы прямоугольников для случая, когда весовая функция $1/a$ выделена явно.

Погрешность каждого из методов (3)–(5), (7) легко оценивается при помощи остаточных членов соответствующих квадратурных формул. Для удобства практического применения этому остаточному члену придан вид поправки к Δt. Так, для вариантов (3)–(5)

$$\Pi(\Delta t)=|\partial\Delta t/\partial a|_{a=a_l}|a_i-a_l|,\quad i=1,\ 2,\ m,\ g, \qquad (8)$$

а для варианта (7)

$$\Pi(\Delta t)=0{,}5|\partial^2\Delta t/\partial a^2|_{a=a_l}|a_l(a_m-a_l)|. \qquad (9)$$

Для варианта (6)

$$\Pi(\Delta t)=\left|\frac{\partial\Delta t}{\partial a}\right|_{a=a_2}\left|\frac{(a_2-a_1)\ln^2\dfrac{a_3}{a_2}+(a_3-a_2)\ln^2\dfrac{a_2}{a_1}}{\ln\dfrac{a_3}{a_1}\ln\dfrac{a_2}{a_1}\ln\dfrac{a_3}{a_2}}\right|. \qquad (10)$$

Интерпретация экспериментальных данных [8] о КП мембраны в растворе NaCl при $T = 30°$ С

c, моль/кг H_2O	a, моль/кг H_2O	$\Delta\varphi_{эксп}$, мВ	$t+$	$\Pi(t+)$ $a_s = a_1$	$\Pi(t+)$ $a_s = a_2$
0,001	0,000969	—	—	$5{,}3\cdot10^{-3}$	—
—	—	34,79	0,982	—	—
0,002	0,00191	—	—	$8{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$
—	—	45,85	0,994	—	—
0,005	0,00462	—	—	$4\cdot10^{-3}$	$7{,}1\cdot10^{-4}$
—	—	34,57	0,996	—	—
0,01005	0,00898	—	—	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$
—	—	33,80	1,005	—	—
0,02005	0,0171	—	—	$6{,}8\cdot10^{-2}$	$5{,}4\cdot10^{-3}$
—	—	42,00	0,979	—	—
0,05006	0,0389	—	—	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$5{,}0\cdot10^{-2}$
—	—	30,00	0,821	—	—
0,1006	0,0783	—	—	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$
—	—	28,00	0,825	—	—
0,2026	0,150	—	—	$4{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$
—	—	32,30	0,743	—	—
0,5066	0,345	—	—	$4{,}2\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$
—	—	22,19	0,636	—	—
1,024	0,673	—	—	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$
—	—	20,74	0,542	—	—
2,089	1,40	—	—	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
—	—	32,00	0,442	—	—
5,700	5,42	—	—	—	$6{,}1\cdot10^{-2}$

a_m	$\Pi(t+)$ $a_s = a_m$	a_9	$\Pi(t+)$ $a_s = a_9$	$t+$ (6)	$\Lambda(t+)$ (10)	a_l	$\Pi(t+)$ $a_s = a_l$
—	—	—	—	—	—	—	—
0,00144	$3{,}2\cdot10^{-4}$	0,00136	$2{,}2\cdot10^{-4}$			0,00139	$8{,}8\cdot10^{-5}$
—	—	—	—	0,987	$2{,}7\cdot10^{-2}$	—	—
0,00327	$1{,}3\cdot10^{-3}$	0,00297	$7{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	0,00307	$6{,}6\cdot10^{-4}$
—	—	—	—	0,995	$2{,}3\cdot10^{-3}$	—	—
0,0068	$1{,}4\cdot10^{-4}$	0,00644	$6{,}9\cdot10^{-5}$	—	—	0,00656	$1{,}5\cdot10^{-4}$
—	—	—	—	1,0006	$1{,}1\cdot10^{-2}$	—	—
0,0130	$5{,}8\cdot10^{-4}$	0,0124	$3{,}0\cdot10^{-4}$	—	—	0,0126	$8{,}5\cdot10^{-4}$
—	—	—	—	0,994	$2{,}2\cdot10^{-2}$	—	—
0,028	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,0258	$1{,}4\cdot10^{-3}$	—	—	0,0265	$3{,}1\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,894	$1{,}7\cdot10^{-1}$	—	—
0,0586	$1{,}2\cdot10^{-2}$	0,0552	$5{,}9\cdot10^{-3}$	—	—	0,0563	$8{,}3\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,823	$4{,}7\cdot10^{-3}$	—	—
0,114	$2{,}9\cdot10^{-4}$	0,108	$1{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	0,110	$1{,}8\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,789	$6{,}9\cdot10^{-2}$	—	—
0,248	$8{,}7\cdot10^{-3}$	0,227	$4{,}8\cdot10^{-3}$	—	—	0,234	$2{,}1\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,684	$1{,}2\cdot10^{-1}$	—	—
0,509	$7{,}4\cdot10^{-3}$	0,482	$3{,}8\cdot10^{-3}$	—	—	0,491	$2{,}7\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,591	$8{,}3\cdot10^{-2}$	—	—
1,04	$8{,}3\cdot10^{-3}$	0,971	$4{,}2\cdot10^{-3}$	—	—	0,993	$2{,}6\cdot10^{-3}$
—	—	—	—	0,507	$4{,}2\cdot10^{-2}$	—	—
3,41	$1{,}9\cdot10^{-2}$	2,75	$1{,}2\cdot10^{-2}$	—	—	2,97	$7{,}2\cdot10^{-2}$
—	—	—	—	—	—	—	—

Таким образом, формулы (3)–(6) есть формулы нулевого порядка, дающие систематическую погрешность даже для линейной зависимости $\Delta t(a)$, а формула (7) есть формула первого порядка, дающая систематическую погрешность только для квадратичной зависимости $\Delta t(a)$ и поэтому более точная.

Сравним результаты этих методов на примере обработки экспериментальных данных работы [8], в которой КП катионообменной мембраны измерялся в растворах NaCl. Так как измерения в [8] выполнялись Ag/AgCl-электродами, то КП, суммируясь с электродной ЭДС, выражается в данном случае формулой: $\Delta\varphi = \frac{2RT}{F}\int\limits_{a_1}^{a_2} t^+(a)\frac{da}{a}$, к которой надо применять методы (2)–(7). Производные, входящие в (8)–(10), вычислялись при помощи конечных разностей. Результаты расчета представлены в таблице.

Из этой таблицы видно, что для данной мембраны лучшую точность дает метод среднего геометрического (для него максимальная оценка $\Pi(t^+) = 1{,}2\cdot10^{-2}$). Если отбросить в таблице последнюю строку (из-за большого скачка концентрации при

последнем измерении КП почти все методы дают большую погрешность при интерпретации этого измерения), то методы среднего геометрического (5) и среднего логарифмического (7) сопоставимы по точности. Апостериорный контроль точности расчета чисел переноса при помощи формул (8)–(10) легко позволит определить метод, обладающий наивысшей точностью в каждом конкретном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ньюмен Д.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
2. *Laksminarayanaiah L.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 97.
3. *Hale D., McCarbey D.* // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 135.
4. *Subrahmanian V., Laksminarayanaiah L.* // J. Sci. Ind. Res. (India). 1962. V. B21. P. 229.
5. *Wright M.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 50.
6. *Clarke J., Marinsky J., Juda W.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 100.
7. *Oda Y., Yawataya T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1956. V. 29. P. 673.
8. *Laksminarayanaiah L., Subrahmanian V.* // J. Polymer Sci. 1964. V. A2. P. 4491.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского
Академии наук УССР, Киев

Поступила в редакцию
9.02.90

УДК 541.46.4

© 1991 г.

А. В. Глушков

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ: ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

К числу важнейших задач, возникающих при создании и разработке электрохимических генераторов, относится исследование каталитической активности металлов, металлических сплавов [1–6], развитие последовательной электронной теории катализа. Известно, что изменение содержания компонентов в металлическом сплаве может приводить к изменению как каталитической активности, так и электрохимических свойств [1]. Попытки последовательного количественного описания роли электронной структуры металлов, их сплавов в процессах, происходящих, например, на электродах электрохимического генератора, предпринимались в целом ряде работ, в частности в рамках концептуальных моделей с использованием формализма функционала плотности [2, 3]. В этих достаточно эффективных с вычислительной точки зрения моделях описание ведется на языке электронной плотности на поверхности металла, сплава, в результате чего эти модели оказываются нечувствительны к величине и плотности состояний на поверхности Ферми. В [4] рассмотрены процессы на водородном электроде и на примере простейшей реакции $H=H^{+}+e$ (эта стадия является часто лимитирующей в реакциях гидрирования) с использованием электродинамических представлений выявлены параметры электронной структуры металлов – плотность состояний на поверхности Ферми, обратный импульс Ферми, определяющие каталитическую активность металлов по отношению к искомой реакции. В настоящей работе аналогичная электродинамическая модель предлагается для бинарных металлических сплавов, в частности количественно показано, как зависимость положения уровня Ферми от концентрации компонентов влияет на каталитическую активность сплавов. Применение модели к анализу каталитической активности сплавов Ni-Cu по отношению к вышеупомянутой реакции $H=H^{+}+e$ показывает, что сплавы с малым содержанием Cu ($\leqslant 15\%$) являются хорошим катализатором для данной реакции.

Согласно [4], электронную структуру системы в известном приближении можно аппроксимировать набором изотропных $s-d$-зон. Статическая диэлектрическая проницаемость при этом представляется в виде: $\varepsilon=1+\varepsilon_{ss}+\varepsilon_{dd}+\varepsilon_{sd}+\varepsilon_{ds}$, где ε_{ij} – описывает вклад в ε за счет $i-j$-переходов. В приближении свободных электронов ε_{ss} определяется как:

$$\varepsilon_{ss}(k)=2\pi\nu_s(E_F)k^{-2}\left[1+\frac{4(k_F{}^s)^2-k^2}{4k_F{}^s k}\ln\left|\frac{2k_F{}^s+k}{2k_F{}^s-k}\right|\right],$$

где $k=qa_Б$, q – волновое число, $a_Б$ – боровский радиус, $q_F{}^i=(3\pi^2 z_i/\Omega)^{1/3}$, z_i – число электронов в i-зоне, Ω – объем элементарной ячейки, $\nu_i(E_F)=N_i(E_F)a_Б{}^2e^2$, $N_i(E_F)$ – плотность состояний на поверхности Ферми в i-зоне. Для вклада ε_{dd} можно воспользоваться выражением

$$\varepsilon_{dd}=2\pi\nu_d(E_F)k^{-2}|M_{dd}|^2\left[1+\frac{4(k_F{}^d)^2-k^2}{4k_F{}^d k}\ln\left|\frac{2k_F{}^d+k}{2k_F{}^d-k}\right|\right],$$